

**Low gloss toner compositions and processes thereof****Publication number:** JP5249725**Publication date:** 1993-09-28**Inventor:** GIYUERINO JII SAKURIPANTO; RAJI DEII PATERU; GURAJINA KUMIESHIKU ROORINOUIT; HOTSUKU ESU TAN; UORUTAA MICHIIYAIROUSUKII**Applicant:** XEROX CORP**Classification:****- International:** G03G9/08; B82B1/00; G03G9/093; G03G9/08; B82B1/00; G03G9/093; (IPC1-7): G03G9/08**- European:** G03G9/093B; G03G9/093B2D**Application number:** JP19920319898 19921130**Priority number(s):** US19910802976 19911206**Also published as:** US5223370 (A1) CA2077874 (C)[Report a data error here](#)**Abstract of JP5249725**

**PURPOSE:** To prevent bleeding of a core material and agglomeration of toner particles from occurring by using a core contg. a polymer resin, pigment, or the like, an inner shell contg. polyurethane, etc., and an outer shell coating film contg. an alkyl cellulose. **CONSTITUTION:** The toner composition particle has a core contg. a colorant such as polymer resin, pigment or dye, an inner shell that is formed on the core and contains polyurea, polyurethane, polyether, polyamide or polyester and an outer shell coating film that is formed on the inner shell and contains a cellulose polymer such as methyl cellulose or mixture of methyl cellulose and ethyl cellulose. This outer shell coating film is used for passivating or nullifying the triboelectrification effect of a colorant in the toner composition to obtain similar triboelectrification characteristics with respect to different kinds of color toners used. Such a toner composition is produced by a simple one-pot method that comprises formation of a stabilized liquid suspension of particles, subsequent interfacial inner-shell polymerization and core resin forming radical polymerization within each of the particles.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-249725

(43)公開日 平成5年(1993)9月28日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
G 0 3 G 9/08識別記号  
3 1 1

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(21)出願番号 特願平4-319898

(22)出願日 平成4年(1992)11月30日

(31)優先権主張番号 07/802976

(32)優先日 1991年12月6日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 590000798

ゼロックス コーポレイション

XEROX CORPORATION

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14644

ロchester ゼロックス スクエア

(番地なし)

(72)発明者 ギュエリノ ジー サクリバント

カナダ エル6ジェイ 7ケイ6 オンタ

リオ オークヴィル アッディンガム ク

レッセント 2578

(74)代理人 弁理士 中村 稔 (外6名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 低光沢度のトナー組成物及びその製造方法

## (57)【要約】

【構成】 1種または複数のポリマー樹脂、顔料、染料、またはそれらの混合物を含むコア；ポリ尿素、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエステル、またはポリエーテル樹脂を含む内部シェル；及びその上にあるアルキルセルロースを含む外部シェルコーティングを含有するトナー組成物。

【効果】 内部シェルがトナーの機械的-一体性を供給し、内部コア材料のしみ出しを最小化または解消して、ゆえにトナーの凝集または発着を防ぎ、またヴィトン(VITTON:登録商標)ロール定着器を利用するブラック及びハイライト複写技術において高度に望まれる低光沢性をトナー像に提供する。外部セルロースシェルは付加的な低光沢または好ましくは飽和仕上を提供する。トナー中に存在する着色剤の性質と関連することなく、選ばれたキャリヤーと同様の、または実質的に同様の摩擦帶電性を有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 1種または複数のポリマー樹脂、顔料、染料、またはそれらの混合物を含むコア；ポリ尿素、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエステル、またはポリエーテル樹脂を含む内部シェル；及びその上にあるアルキルセルロースを含む外部シェルコーティングを含有するトナー組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は一般にトナー組成物及びその製造方法、さらに詳しくは：着色カプセル化トナー組成物及びその製造方法に向けられ、慣用の微粉碎手段及び分級手段にたよることなくトナーが直接製造され得る。1つの実施態様において、本発明は、ガードナー（Gardner:商標）グロスユニット装置によって測定したときに例えば約1グロス単位から約15グロス単位、さらに好ましくは約3グロス単位から約14グロス単位の低光沢度を示す着色カプセル化トナー組成物に関する。別の実施態様において本発明は、コウルターカウンター（Coulter Counter）によって測定したときに直径で約0.5ミクロンから約15ミクロン、さらに好ましくは直径で約2ミクロンから約7ミクロンの微粒度の着色カプセル化トナーを製造する方法に関する。別の実施態様において本発明は、約110°C～約150°Cの低い定着温度を示し、それによって静電気画像形成または印刷装置のエネルギー消費を減少し装置内に含まれる定着器の寿命を延長する着色カプセル化トナー組成物に関する。さらに、別の実施態様において本発明は、着色カプセル化トナー組成物、及びコア材料を包囲する内部シェル材料を発生させる方法であって、得られる複合体が外部シェルまたはコーティング材料によって包囲される方法に関する。

【0002】 本発明の着色カプセル化トナー組成物は実施態様において、ポリマー樹脂及び着色顔料、染料、またはその混合物をはじめとする着色剤を含むコア、例えばポリ尿素、ポリウレタンまたはポリエステル等を含む内部シェル材料、及びメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース等のセルロース成分を含む外部コーティング層を含む。本発明のその製造方法はその実施態様において、ヒドロキシエチルメチルセルロースのような外部コーティング材料を含有する水性媒体中に懸濁された顔料、染料または着色剤、ラジカルモノマー、及びジイソシアネートのような内部シェル形成性モノマーを含む安定化有機ミクロ液体粒子懸濁液を形成するための初期分散工程；続いて、界面重合工程によって内部シェルを形成する、例えばジアミンのような第2のモノマーの添加；及びラジカル重合による最終コア樹脂形成工程を含む。外部コーティングのセルロース分子の沈澱は初期分散-安定化工程で始まり、内部シェル形成及びコア樹脂形成ラジカル重合工程の間、続くと思われる。実施態様において、本発

明の方法はまた、トナーの約0.1～約5重量%のセルロースポリマーの混合物、及びトナーの約0.01～約0.5重量%の例えばオレイン酸カリウム、ドデシル硫酸ナトリウム等といったイオンまたは無機界面活性剤を分散工程において使用することができる。セルロースイオンまたは無機界面活性剤系は、コウルターカウンター（Coulter Counter）によって測定したときに非常に小さいサイズのミクロ液体粒子、特に約0.5ミクロンから約7ミクロンの平均粒径、及び1.35よりも低い狭い粒径分布のミクロ液体粒子の効率のよい製造を容易にする。

【0003】 本発明の着色カプセル化トナーの内部シェルの主な機能は、トナーの機械的一体性、内部コア材料のしみ出しを最小化または解消することを提供し、ゆえにトナー凝集または癒着を防ぎ、またヴィトン（VITON:登録商標）ロール定着器を利用するブラック及びハイライト複写技術において高度に望まれる低光沢性をトナー像に提供する。本発明の方法によって製造される着色カプセル化トナー組成物における外部セルロースシェルの主な機能は、付加的な低光沢度または好ましくは艶消仕上を提供することである。加えて、この外部コーティングシェルは、トナー組成物に付加的な機械的一体性を提供し、且つコア成分の封じ込めのための内部シェル材料での有効な保護を確実にするように選択される。加えて、そのコーティングはまたトナー粒子が癒着するのを防ぎ、分散工程及び内部シェルの発生のための界面重合工程の間のトナー凝集を防ぐかまたは最小化する。外部シェルコーティングの主な機能は、トナー組成物中に存在する着色剤の摩擦帶電効果の無効化、または不動態化に関し、それでトナー組成物の摩擦帶電性は、主として該セルロース層及び表面添加剤の帶電効果によって制御または支配される。従って、本発明の方法は、トナー中に存在する着色剤の性質と関連することなく、選ばれたキャリヤーと同様の、または実質的に同様の摩擦帶電性を有する広範で多様な着色トナーの製造に有用である。摩擦帶電が一般的に摩擦帶電ブレードによってなされる一成分系現象において、本発明の種々の着色トナーで実質的に同一の条件下において同様の平衡摩擦電荷レベルが得られる。

## 【0004】

【従来技術】 多くの先行技術のカプセル化トナー組成物、特に着色トナー組成物はここで示されるような多くの欠点を有している。例えば、これらのトナーは、ヴィトン（VITON:登録商標）定着器を使用するカラー複写における約14グロス単位以下の、より好ましくは11グロス単位未満の望ましい低光沢度、または艶消仕上を持たないと思われる。先行技術のカプセル化トナー組成物はただ1種のシェル材料を含み、または約1グロス単位から約14グロス単位といった低光沢度の実用性を可能にする内部シェル材料及び外部シェル材料を含まない。ただ1種のシェルを含む幾つかの先行技術の着色カプセ

ル化トナー組成物の光沢性は、比較例に報告されていて、そこでは所望される約1グロス単位から約14グロス単位の低光沢性は達成されない。また、多くの先行技術のカブセル化トナーは、無理のない低い温度で、例えば160°C未満の温度で融着され得るといった融着性を示さない；それらは通常、種々の着色トナーにおいて異なるまたは過度な量の電荷制御剤を必要とする；及びそれらの摩擦帶電の率は乏しい。

【0005】加えて、幾つかの先行技術の着色カブセル化トナーは、費用に対し効率のよい態様で、例えば、約1.35未満の狭いサイズ分布で直径が7または8ミクロン未満、より好ましくは約1.35未満の狭いサイズ分布で直径が約2～約7ミクロンといったより小さいトナーサイズで得ることはできない。また、トナーのブロッキングまたは凝集は、幾つかの先行技術のカブセル化トナーではシェル構造の多孔性のために問題であり、特にそれらが高温の条件にさらされた時に問題である。さらに、幾つかの先行技術の着色カブセル化トナーは、シェルによって完全にはカブセル化されない着色顔料粒子を含み、そのような顔料の摩擦帶電効果はゆえに完全には不動態化されず、これがトナーの摩擦帶電特性に悪く影響し品位を落とし、よって画像品質を悪くする。加えて、多くの先行技術のトナー組成物は、必要な長期の物理安定度及び耐環境安定度を有しない。これらの及び他の欠点が本発明の方法及びトナー組成物で解消され、または実質的に解消される。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の特徴は本明細書中で説明する多くの利点を有するトナー組成物を提供することである。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明のこれらの及び他の特徴は、トナー、及びさらに詳しくは内部シェル及びその上のある種のコーティングを有するトナーを提供することによって達成される。本発明の1つの実施態様において、ポリマー樹脂、顔料または染料のような着色剤を含むコア、及びその上のポリ尿素、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリアミド、またはポリエステルを含む内部シェル、及びその上のメチルセルロース、フルカバイトケミカ社(Fluka Biochemica Company)からTYLOSE(登録商標)として入手可能なメチルセルロースとメチルエチルセルロースとの混合物等といったセルロースポリマーを含む外部シェルコーティングを有するトナーが提供される。前述の内部及び外部シェルは、約1グロス単位から約14グロス単位の低光沢度または艶消仕上の印刷物を、とりわけヴィトン(登録商標)定着器を採用した複写技術が使用される時にもたらすと思われる。前述の外部コーティングはまた、そのトナー組成物中に存在する着色剤の摩擦帶電効果を不動態化または無効化し、よって異なる着色トナーにおいて同様の摩擦帶電性

の達成を提供する。詳細には、1つの実施態様において本発明によれば、光沢度及び摩擦帶電性が内部及び外部コーティング、及び付加される表面添加剤によって主に制御されるトナーが提供される。本発明のトナー組成物は実施態様において、ポリマー樹脂、着色顔料粒子または染料成分を含むコア、及びその上に、例えばトンネル電子顕微鏡(TEM)で測定して約0.1～2ミクロンの有効厚さを有するポリ尿素のような縮合ポリマーを含む内部シェル、及びその上に、例えばTEMで測定して0.0001～0.5ミクロンの有効厚さを有するヒドロキシエチルメチルセルロースのようなセルロースポリマーを含む外部シェルを含有する。本発明の別の具体的な実施態様は、外部セルロースコーティングが除かれて、または実質的に除かれて、または化学的に修飾されて、他の特定の性質を提供する着色トナーに向けられている。

【0008】本発明のトナー組成物は、安定化粒子懸濁液の形成、続く界面内部シェル重合、及びその粒子内のコア樹脂形成性ラジカル重合を含む、単純な1-ポート法で製造される。その外部シェルコーティングは最初は該安定化粒子懸濁期間中に形成され、及び内部シェル及びコアラジカル工程中に沈殿による形成が続くと思われる。その方法は、例えば、(1)コア樹脂モノマー、任意の予備形成されたコア樹脂、ラジカル開始剤、着色剤、及びジイソシアネート(DESMODUR W、商標)のような内部シェル形成性モノマーの混合物を徹底的に混合またはブレンドし；(2)上記のよくブレンドされた混合物を、適当な外部シェルコーティングである例えばTYLOSE(登録商標)のようなセルロースポリマー及び任意成分としてドデシル硫酸ナトリウムのようなイオンまたは無機界面活性剤を含む水性媒体中に高剪断ブレンディングによって分散させて、特定の液体粒子サイズ及びサイズ分布の安定化ミクロ液体粒子を形成して、所望する粒度を調節し、ここにおいて容積平均ミクロ液体粒子直径を望ましくは約2～約15ミクロンで容積平均液体粒子サイズ分散度が1.35未満となるように調節することができ；(3)例えばジアミン(DYTEK A、商標)のような第2の内部シェルモノマーを添加し、これが外部コーティング全体をとおして拡散し界面重合メカニズムを介してジアミン内部シェル形成性モノマーと縮合して、その結果ポリ尿素内部シェル材料となり；(4)加熱によってラジカル重合を実施してコア樹脂を形成し；(5)得られた粒子を洗净、乾燥及び公知の表面添加剤で処理することによって加工することを含む。

【0009】安定化粒子懸濁液の形成は一般に、実施態様では周囲温度、約25°Cで実施され、ラジカル重合は約35°C～約120°C、好ましくは約45°C～約90°Cの温度で、使用されるモノマー及びラジカル開始剤に主に依存して約1時間～約24時間の時間でなされうる。ラジカル重合を介して得られたコア樹脂は、任意に予備形成されたポリマー樹脂とともに、トナーの約60～約95重量%、好ま

しくは約75～約95重量%含まれ、着色剤はトナーの約1～約15重量%含まれ、内部シェル材料は約5～約30重量%、好ましくは約10～約20重量%含まれ、外部シェルセルロースコーティングはトナーの約0.001～約5重量%含まれ、流動助剤、表面剥離剤及び電荷制御剤のような表面添加剤はトナーの約0.1～約5重量%含まれ得る。

【0010】実施態様において本発明の着色カプセル化トナーの容積平均粒度は、外部コーティング材料及びイオンまたは無機界面活性剤の濃度を適切に調節することによって制御され得る。例えば、1つの実施態様において、本発明の着色カプセル化トナーの製造方法は、水の約0.75～約1重量%の例えばTYLOSE（登録商標）のような外部コーティングセルロース材料を調整し、及び水の約0～約0.005重量%の例えばドデシル硫酸ナトリウムのようなイオン界面活性剤を使用することによって、容積平均トナー粒度が直径で7ミクロンであるように制御され得ることが可能である。別の実施態様では、着色カプセル化トナーの容積平均粒度は、水の約0.75～約1重量%の例えばTYLOSE（登録商標）のような外部コーティングセルロース材料を調整し、及び水の約0.01～約0.02重量%の例えばドデシル硫酸ナトリウムのようなイオン界面活性剤を使用することによって、直径で約5ミクロンに制御され得る。また別の実施態様では、着色カプセル化トナーの容積平均粒度は、水の約0.75～約1重量%の例えばTYLOSE（登録商標）のような外部コーティングセルロース材料を調整し、及び水の約0.02～約0.04重量%の例えばドデシル硫酸ナトリウムのようなイオン界面活性剤を使用することによって、直径で約3ミクロンに制御され得る。加えて、別の実施態様では、着色カプセル化トナーの容積平均粒度は、水の約0.5～約1.25重量%の例えばTYLOSE（登録商標）のような外部コーティングセルロース材料を調整し、及び水の約0.1～約0.5重量%の例えばドデシル硫酸ナトリウムのようなイオン界面活性剤を使用することによって、直径で約0.5ミクロンに制御され得る。一般に、外部コーティング材料とイオンまたは無機界面活性剤のより高い濃度は、着色カプセル化トナーの容積平均粒度を減少させる傾向がある。

【0011】コアモノマーの具体例としては、それらは統いて重合されるものであり、例えばアクリレート、メタクリレート、スチレンをはじめとするオレフィン及びメチルスチレンなどのようなその誘導体といった多くの公知の成分が含まれる。多様な公知の着色剤が、それらが例えばラジカル重合を実質的に妨げることがない限り、本発明のトナー組成物に選ばれてもよい。具体的な着色剤の典型例は、好ましくは例えばトナーの約3～約10重量%の有効量で存在し、バリオジェンヴァイオレット5100（商標）及び5890（商標）、ノルマンディーマゼンタRD-2400（商標）、バーマネントヴァイオレット

VT2645（商標）、ヘリオジェングリーンL8730（登録商標）、アーガイルグリーンXP-111-S（商標）、ブリリアントグリーントナーGR0991（登録商標、Paul Uhlich）、リソールスカーレットD3700（登録商標、BASF）、トルイジンレッド（商標）、スカーレット フォー サーモプラスチ NSD レッド（商標、アルドリッヂ）、リソールルビントナー（商標）、リソールスカーレット4440（商標）、NBD3700（商標）、ポンレッドC（商標、ドミニオンカラー）、ロイヤルブリリアントレッドRD-8192（商標）、オラセッタピンクRF（商標）、バリオジェンレッド3340（商標）及び3871K（商標）、リソールファストスカーレットL4300（商標、BASF）、ヘリオジェンブルーD6840（商標）、及びリーガル330（登録商標）、カーボンブラック5250（登録商標）及び5750（登録商標）といったカーボンブラック等を含む。

【0012】本発明のトナー及び方法に選択される外部シェルコーティングポリマーの例は、例えば1～約10の炭素原子を含むアルキル基を有するアルキルセルロース；より詳しくはメチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、TYLOSE（登録商標）等を含む。分散またはミクロ液体粒子形成工程での水性層中の該セルロースポリマーの有効濃度は、例えば約0.1～約5重量%であって、好ましい量はトナー前駆物質の性質及び所望されるトナー粒度によって主に決定される。実施態様において、無機界面活性剤がまた、より小さい液体粒子サイズを達成するためセルロースポリマーとともに使用される。適当な無機界面活性剤の具体例は、例えばオレイン酸カリウム、カプリン酸カリウム、ステアリン酸カリウム、ラウリン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム等といったアルカリ塩を含む。一般に採用される無機界面活性剤の有効濃度は、例えば約0.005～約0.5重量%、好ましくは約0.01～約0.10重量%である。アエロシリル（AEROSIL）R972（登録商標）のようなシリカ、酸化スズのような金属酸化物のような公知の表面添加剤を例えば約0.5～約1重量%といった有効量で、及び前述の添加剤の有効な混合物もまた、本発明のトナーにおいて選ぶことができる。

【0013】好ましい内部シェルポリマーの例としては、ポリ尿素、ポリアミド、ポリエーテル、ポリエステル、ポリウレタン、それらの混合物などが挙げられ、このシェルはその構造内に、例えばポリエーテル基のようなある種の柔らかい軟質部分を含有し、それらは例えばシェル材料の分子充填を助け、またそのシェル構造に望ましい低表面エネルギー特性を付与する。該シェルの量は一般に、トナーの約5～約30重量%であり、それは一般に例えば、本明細書中で示されるように5ミクロン未満の厚さを有する。本発明の1つの実施態様では、封入内部シェルは1以上のジイソシアネートと1以上のジア

ミンとの界面重縮合によって形成される。

【0014】トナーの製造に選択されうる公知のラジカル開始剤の具体例としては、2-2'-アゾビス(ジメチルバロニトリル)、アゾビス(イソブチロニトリル)、アゾビス(シクロヘキサンニトリル)、アゾビス(メチルブチロニトリル)、それらの混合物等のアゾ型開始剤、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、イソプロビルペルオキシカーボネット、2,5-ジメチル-2,5-ビス(2-エチルヘキサンオイルペルオキシ)ヘキサン、ジ-tert-ブチルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジクロロベンゾイルペルオキシド、及びそれらの混合物を含むペルオキシド開始剤が挙げられ、これら開始剤の有効量は例えばコアモノマーの有効量の約0.1～約10重量%である。二成分系現像剤においては、コーティングを有するか、または有しないスチールフェライト、銅亜鉛フェライト等をはじめとするキャリヤー粒子を、例えば各々100部のキャリヤーに対して約1～約3部のトナーで、本発明のカプセル化トナーと混合することができ、例えば、米国特許第4,937,166号；米国特許第4,935,326号；米国特許第4,560,635号；米国特許第4,298,672号；米国特許第3,839,029号；米国特許第3,847,604号；米国特許第3,849,182号；米国特許第3,914,181号；米国特許第3,929,657号及び米国特許第4,042,518号を参照されたい；これらの開示は全体として本明細書中に参照として織り込まれている。

#### 【0015】

【比較例1】同時係属中の米国特許出願Serial No.720,300(D/90516)の実施例1に開示されている、アルキルセルロースシェル材料で被覆されたコアを含む6.8ミクロン(容積平均粒径)のセルロース被覆シアントナーを下記のように製造した：185gのイソブチルメタクリレート、及び4.0gのヘリオジエンブルーK7090(BASF)顔料の混合物を24時間、ボールミルした。この混合物に2種のラジカル開始剤、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバロニトリル)及び2,2'-アゾビス-(イソブチロニトリル)をそれぞれ3.0g加え、その混合物をすべてのラジカル開始剤が溶解するまでロールブレンドした。得られた混合物の150gを、700mlの1.0%TYLOSE(登録商標)水溶液を含む2リットルの反応容器に移し、得られた混合物を1,000rpmで作動するブリンクマンポリトロン(Brinkmann polytron)を使用して2分間ホモジナイズした。その後、その混合物を室温、25°Cで30分間機械的に攪拌し、その後1時間にわたって80°Cに加熱し、さらに10時間この温度に保持した。室温まで冷却した後、反応生成物を水性層が透明になるまで水で繰り返し洗浄し、その生成物を24時間凍結乾燥した。得られたトナー粒子生成物は、コウルターカウンターの測定により容積平均粒径6.8ミクロン及び粒度分布が1.31であることが明らかであった。

【0016】上記に調製された乾燥トナー粒子の50.0gを、2,500rpmで作動する羽根車を有するグレイブレンダー(Grey blender)を使用して、0.75gのアエロシルR812(登録商標)と0.80gの導電性酸化スズ粉末の混合物と10分間ドライブレンドした。2重量部の上記トナー粒子と、メチルメタクリレート、スチレン及びビニルトリエトキシシランポリマーのターポリマーで被覆され、コーティングが0.7重量%であるフェライトコアを含むキャリヤー粒子(米国特許第3,467,634号及び米国特許第3,526,533号を参照されたい；それらの開示は全体として本明細書中に参照として織り込まれている)98重量部とをブレンドすることによって、負帯電した現像剤を製造した。それから潜像をゼロックス社9200と同様のゼログラフィー実験的画像形成デバイスで形成し、上述のように製造したトナーによる像の現像に続き、その像を紙支持体に転写しヴィトン(登録商標)定着器ロールで約160°Cの熱で定着した。そのトナー像はその後ガードナー(商標)グロスユニットを使用して測定され、55グロス単位の光沢度を示した。

#### 【0017】

【比較例2】米国特許第4,766,051号の実施例1に開示されているように(その開示は全体的に本明細書中に参照として織り込まれている)、ポリブタジエン樹脂及びイエロー顔料のコア、及びポリ尿素シェル材料を含む着色カプセル化イエロートナーを下記のように製造した。ノヴァベルムイエローFGL(商標、ヘキスト)5g；ヴィスタンエクスLMMH(VISTANEX LMMH、商標)12g；シクロヘキサンACS(カレドン(Caledon))50g；及び5mm直径のボールベアリング(全容量の1/3)を250mlのプラスティックボトルに入れて、16時間ボールミルした。その後、ジクロロメタン20ml中の9gの2,4及び2,6トルエンジイソシアネートの混合物であるTDI-80、及びデスマデュルRF(DESMODUR RF、商標)(トリス(p-イソシアナト-フェニル)チオホスフェート)5gを該顔料混合物に加えた。その混合物をその後、速度9にセットしたブリンクマンホモジナイザーPT 10-35で、90秒間でホモジナイズした(ジェネレーターPT-20)。その後、1%ポリ(ビニルアルコール)溶液500mlと2-デカノール0.5ml中に、該混合物を速度7にセットしたブリンクマンホモジナイザーPT 10-35で、15秒間で分散させた(ジェネレーターPT35/4)。続いてこの混合物を、機械的攪拌機を装着した2リットルのビーカーへ移し、そのビーカーの下に油浴を置いた。水22ml中ジエチレントリアミン5mlの溶液を前述の混合物に2分間にわたって添加し、その混合物を一夜室温に保持した。この期間中に、界面重合反応がポリ尿素ポリマーシェルが形成され得ることを確実にした。翌日、約18時間後、8時間で温度を65°Cに上昇させて、反応が完了するように、かつクロロヘキサン及びジクロロメタンといった残留溶剤のような揮発分を除去するようにした。その反応混合物をその後室温で安定化させ、得

られたイエロートナーは約37重量%のポリイソブチレンコアポリマー、16重量%のイエロー顔料、及び47重量%のポリ尿素シェルを含んでいた。

【0018】上記調製された乾燥トナー粒子50.0gを2,500rpmで作動する羽根車を有するグレイブレンダーを使用して、0.75gのエアロシルR812(登録商標)と0.80gの導電性酸化スズ粉末の混合物と10分間トライブレンドした。2重量部の上記トナー粒子と、メチルメタクリレート、スチレン及びビニルトリエトキシシランポリマーのターポリマーで被覆され、コーティングが0.7重量%であるフェライトコアを含むキャリヤー粒子98重量部とをブレンドすることによって、負帯電した現像剤を製造した(米国特許第3,467,634号及び米国特許第3,526,533号を参照されたい; それらの開示は全体として本明細書中に参照として織り込まれている。)。それから潜像をゼロックス社9200と同様のゼログラフィー実験的画像形成デバイスで形成し、上述のように製造したトナーでの像の現像に続き、その像を紙支持体に転写し、ヴィトン(登録商標)定着器ロールで約160°Cの熱で定着させた。そのトナー像はその後ガードナー(商標)グロスユニットを使用して測定され、35グロス単位の光沢度を示した。

#### 【0019】

【実施例1】7.1ミクロン(容積平均粒径)のカプセル化シアントナーを下記のように製造した。103.9gのスチレン、69.3gのステアリルメタクリレート、42重量%のポリ(スチレン-ブチルメタクリレート)にフラッシした11.9gのヘリオジェンブルーK7090(商標、BASF)顔料、それぞれ3.0gの2種のラジカル開始剤、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレノニトリル)及び2,2'-アゾビス-(イソブチロニトリル)、及び34.5gのビス(p-イソシアナトシクロヘキシル)-メタン(デスマデュルW、商標)の混合物を製造した。その混合物を密閉したポリエチレン容器(250ml)中ですべてのラジカル開始剤が溶解するまで振盪した。得られた混合物の150gをその後、1.0%メチルセルロース(TYLOSE(登録商標))水溶液700ml及び0.005%のドデシル硫酸ナトリウムを含む2リットルの反応容器に移し、得られた混合物を10,000rpmで作動するプリンクマンポリトロンを使用して2分間ホモジナイズした。それから、15.9gの2,5-ペンタメチレンジアミン(DYTEK A、商標)を加え、その混合物を室温25°Cで30分間機械的に攪拌し、1時間にわたって80°Cに加熱し、さらに10時間この温度に保持した。室温、約25°Cに冷却後、反応生成物を水で水性層が透明になるまで繰り返し洗浄し、その生成物を48時間凍結乾燥した。得られたトナーは、トナー重量の76重量%のスチレン-メタクリレートコア樹脂、トナー重量の3重量%の顔料、トナー重量の21重量%の内部シェルポリ尿素、及びトナー重量の1重量%未満の外部シェルアルキルセルロースコーティングを含んでいた。その乾燥生成物はコウルターカ

ウンターの測定により、容積平均粒径7.1ミクロン及び粒度分布が1.33であること明らかであった。

【0020】上記調製された乾燥トナー粒子50.0gを2,500rpmで作動する羽根車を有するグレイブレンダーを使用して、0.25gのエアロシルR812(登録商標)と0.40gの導電性酸化スズ粉末の混合物と15分間トライブレンドした。2重量部の上記トナー粒子と、メチルメタクリレート、スチレン及びビニルトリエトキシシランポリマーのターポリマーで被覆され、コーティングが0.7重量%であるフェライトコアを含むキャリヤー粒子98重量部とをブレンドすることによって、負帯電した現像剤を製造した(米国特許第3,467,634号及び米国特許第3,526,533号を参照されたい; それらの開示は全体として本明細書中に参照として織り込まれている。)。このトナーは公知のファラデーケージ(Faraday Cage)装置で測定して-22マイクロクーロン/gの摩擦電荷量を示した。それからトナー潜像をゼロックス社9200と同様のゼログラフィー実験的画像形成デバイスで形成し、上述のように製造したトナーでの像の現像に続き、その像を紙支持体に転写しヴィトン(登録商標)定着器ロールで約120°Cの熱で定着した。そのトナー像はその後ガードナー(商標)グロスユニットを使用して測定され、14グロス単位の光沢度を示した。その光沢度は比較例1よりも約41グロス単位低く、比較例2よりも約21低かった。

#### 【0021】

【実施例2】5ミクロン(容積平均粒径)のカプセル化シアントナーを下記のように製造した。103.9gのスチレン、69.3gのステアリルメタクリレート、42重量%のポリ(スチレン-ブチルメタクリレート)にフラッシした11.9gのヘリオジェンブルーK7090(商標、BASF)顔料、それぞれ3.0gの2種のラジカル開始剤、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレノニトリル)及び2,2'-アゾビス-(イソブチロニトリル)、及び34.5gのビス(p-イソシアナトシクロヘキシル)-メタン(デスマデュルW、商標)の混合物を製造した。その混合物を密閉したポリエチレン容器(250ml)中ですべてのラジカル開始剤が溶解するまで振盪した。得られた混合物の150gをその後、1.0%メチルセルロース(TYLOSE(登録商標))水溶液700ml及び0.01%のドデシル硫酸ナトリウムを含む2リットルの反応容器に移し、得られた混合物を10,000rpmで作動するプリンクマンポリトロンを使用して2分間ホモジナイズした。それから、15.9gの2,5-ペンタメチレンジアミン(DYTEK A、商標)を加え、その混合物を室温、25°Cで30分間機械的に攪拌し、1時間にわたって80°Cに加熱し、さらに10時間この温度に保持した。室温、約25°Cに冷却後、反応生成物を水で水性層が清浄になるまで繰り返し洗浄し、その生成物を48時間凍結乾燥した。得られたトナーは、トナー重量の76重量%のスチレン-メタクリレートコア樹脂、トナー重量の3重量%の顔料、トナー重量の21重量%の内部シェルポリ尿素、及びトナー重量の1重量%未満の外部シェルアルキルセルロースコーティングを含んでいた。

量の約1重量%の外部シェルアルキルセルロースコーティングを含んでいた。その乾燥生成物はコウルターカウンターの測定により、容積平均粒径5ミクロン及び粒度分布が1.33であることが明らかであった。

【0022】実施例1に記載されたのと同様に負帯電した現像剤を製造した。このトナーは公知のファラデーケージ(Faraday Cage)装置で測定して-17マイクロクーロン/gの摩擦電荷量を示した。それからトナー潜像をゼロックス社9200と同様のゼログラフィー実験的画像形成デバイスで形成し、上述のように製造したトナーでの像の現像に続き、その像を紙支持体に転写しヴィトン(登録商標)定着器ロールで約160°Cの熱で定着した。そのトナー像はその後ガードナー(商標)グロスユニットを使用して測定され、10グロス単位の光沢度を示した。

【0023】

【実施例3】3ミクロン(容積平均粒径)のカプセル化シアントナーを下記のように製造した。103.9gのスチレン、69.3gのステアリルメタクリレート、42重量%のポリ(スチレン-ブチルメタクリレート)にフラッシした11.9gのヘリオジェンブルーK7090(商標、BASF)顔料、それぞれ3.0gの2種のラジカル開始剤、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)及び2,2'-アゾビス-(イソブチロニトリル)、及び34.5gのビス(p-イソシアナトシクロヘキシル)-メタン(デスマデュルW、商標)の混合物を製造した。その混合物を密閉したポリエチレン容器(250ml)中ですべてのラジカル開始剤が溶解するまで振盪した。得られた混合物の150gをその後、1.0%メチルセルロース(TYLOSE(登録商標))水溶液700ml及び0.03%のドデシル硫酸ナトリウムを含む2リットルの反応容器に移し、得られた混合物を10,000rpmで作動するプリンクマンポリトロンを使用して2分間ホモジナイズした。それから、15.9gの2,5-ペンタメチレンジアミン(DYTEK A、商標)を加え、その混合物を室温、25°Cで30分間機械的に攪拌し、1時間にわたって80°Cに加熱し、さらに10時間この温度に保持した。室温、約25°Cに冷却後、反応生成物を水で水性層が透明になるまで繰り返し洗浄し、その生成物を48時間凍結乾燥した。得られたトナーは、トナー重量の76重量%のスチレン-メタクリレートコア樹脂、トナー重量の3重量%の顔料、トナー重量の21重量%の内部シェルポリ尿素、及びトナー重量の約1重量%の外部シェルアルキルセルロースコーティングを含んでいた。その乾燥生成物はコウルターカウンターの測定により、容積平均粒径0.5ミクロン及び粒度分布が1.43であることが明らかであった。

【0024】実施例1に記載されたのと同様に負帯電した現像剤を製造した。このトナーは公知のファラデーケージ(Faraday Cage)装置で測定して-11マイクロクーロン/gの摩擦電荷量を示した。それからトナー潜像をゼロックス社9200と同様のゼログラフィー実験的画像形成デバイスで形成し、上述のように製造したトナーでの像の

現像に続き、その像を紙支持体に転写しヴィトン(登録商標)定着器ロールで約160°Cの熱で定着した。そのトナー像はその後ガードナー(商標)グロスユニットを使用して測定され、10グロス単位の光沢度を示した。

【0025】

【実施例4】0.5ミクロン(容積平均粒径)のカプセル化シアントナーを下記のように製造した。103.9gのスチレン、69.3gのステアリルメタクリレート、42重量%のポリ(スチレン-ブチルメタクリレート)にフラッシした11.9gのヘリオジェンブルーK7090(商標、BASF)顔料、それぞれ3.0gの2種のラジカル開始剤、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)及び2,2'-アゾビス-(イソブチロニトリル)、及び34.5gのビス(p-イソシアナトシクロヘキシル)-メタン(デスマデュルW、商標)の混合物を製造した。その混合物を密閉したポリエチレン容器(250ml)中ですべてのラジカル開始剤が溶解するまで振盪した。得られた混合物の150gをその後、1.0%メチルセルロース(TYLOSE(登録商標))水溶液700ml及び0.5%のドデシル硫酸ナトリウムを含む2リットルの反応容器に移し、得られた混合物を10,000rpmで作動するプリンクマンポリトロンを使用して2分間ホモジナイズした。それから、15.9gの2,5-ペンタメチレンジアミン(DYTEK A、商標)を加え、その混合物を室温、25°Cで30分間機械的に攪拌し、1時間にわたって80°Cに加熱し、さらに10時間この温度に保持した。室温、約25°Cに冷却後、反応生成物を水で水性層が透明になるまで繰り返し洗浄し、その生成物を48時間凍結乾燥した。得られたトナーは、トナー重量の76重量%のスチレン-メタクリレートコア樹脂、トナー重量の3重量%の顔料、トナー重量の21重量%の内部シェルポリ尿素、及びトナー重量の約1重量%の外部シェルアルキルセルロースコーティングを含んでいた。その乾燥生成物はコウルターカウンターの測定により、容積平均粒径0.5ミクロン及び粒度分布が1.43であることが明らかであった。

【0026】

【実施例5】5.3ミクロン(容積平均粒径)のカプセル化シアントナーを下記のように製造した。103.9gのスチレン、69.3gのラウリルメタクリレート、42重量%のポリ(スチレン-ブチルメタクリレート)にフラッシした11.9gのヘリオジェンブルーK7090(商標、BASF)顔料、それぞれ3.0gの2種のラジカル開始剤、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)及び2,2'-アゾビス-(イソブチロニトリル)、及び34.5gのビス(p-イソシアナトシクロヘキシル)-メタン(デスマデュルW、商標)の混合物を製造した。その混合物を密閉したポリエチレン容器(250ml)中ですべてのラジカル開始剤が溶解するまで振盪した。得られた混合物の150gをその後、1.0%メチルセルロース(TYLOSE(登録商標))水溶液700ml及び0.01%のドデシル硫酸ナトリウムを含む2リットルの反応容器に移し、得られた混合物を10,000rpmで作動

するプリンクマンポリトロンを使用して2分間ホモジナイズした。それから、15.9gの2,5-ペンタメチレンジアミン(DYTEK A、商標)を加え、その混合物を室温、25°Cで30分間機械的に攪拌し、1時間にわたって80°Cに加熱し、さらに10時間この温度に保持した。室温、約25°Cに冷却後、反応生成物を水で水性層が清浄になるまで繰り返し洗浄し、その生成物を48時間凍結乾燥した。得られたトナーは、トナー重量の76重量%のスチレンーメタクリレートコア樹脂、トナー重量の3重量%の顔料、トナー重量の21重量%の内部シェルポリ尿素、及びトナー重量の約1重量%の外部シェルアルキルセルロースコーティングを含んでいた。その乾燥生成物はコウルターカウンターの測定により、容積平均粒径6.0ミクロン及び粒度分布が1.39であることが明らかであった。

【0027】実施例1に記載されたのと同様に負帯電した現像剤を製造した。このトナーは公知のファラデーケージ(Faraday Cage)装置で測定して-25マイクロクロロン/gの摩擦電荷量を示した。それからトナー潜像をゼロックス社9200と同様のゼログラフィー実験的画像形成デバイスで形成し、上述のように製造したトナーでの像の現像に続き、その像を紙支持体に転写しヴィトン(登録商標)定着器ロールで約160°Cの熱で定着した。そのトナー像はその後ガードナー(商標)グロスユニットを使用して測定され、3グロス単位の光沢度を示した。

## 【0028】

【実施例6】6.0ミクロン(容積平均粒径)のカプセル化シアントナーを下記のように製造した。103.9gのスチレン、34.7gのラウリルメタクリレート、34.7gのステアリルメタクリレート、42重量%のポリ(スチレンーブチルメタクリレート)にフラッシャー11.9gのヘリオジエンブルーK7090(商標、BASF)顔料、それぞれ3.0gの2種のラジカル開始剤、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレノニトリル)と2,2'-アゾビス-(イソブチロニトリル)、及び34.5gのビス(p-イソシアナトシクロヘキシル)-メタン(デスマデュルW、商標)の混合物を製造した。その混合物を密閉したポリエチレン容器(250ml)中ですべてのラジカル開始剤が溶解するまで振盪した。得られた混合物の150gをその後、1.0%メチルセルロース(TYLOSE(登録商標))水溶液700ml及び0.04%のドデシル硫酸ナトリウムを含む2リットルの反応容器に移し、得られた混合物を10,000rpmで作動するプリンクマンポリトロンを使用して2分間ホモジナイズした。それから、15.9gの2,5-ペンタメチレンジアミン(DYTEK A、商標)を加え、その混合物を室温、25°Cで30分間機械的に攪拌し、1時間にわたって80°Cに加熱し、さらに10時間この温度に保持した。室温、約25°Cに冷却後、反応生成物を水で水性層が透明になるまで繰り返し洗浄し、その生成物を48時間凍結乾燥した。得られたトナーは、トナー重

量の76重量%のスチレンーメタクリレートコア樹脂、トナー重量の3重量%の顔料、トナー重量の21重量%の内部シェルポリ尿素、及びトナー重量の約1重量%の外部シェルアルキルセルロースコーティングを含んでいた。その乾燥生成物はコウルターカウンターの測定により、容積平均粒径6.0ミクロン及び粒度分布が1.39であることが明らかであった。

【0029】実施例1に記載されたのと同様に負帯電した現像剤を製造した。このトナーは公知のファラデーケージ(Faraday Cage)装置で測定して-23マイクロクロロン/gの摩擦電荷量を示した。それからトナー潜像をゼロックス社9200と同様のゼログラフィー実験的画像形成デバイスで形成し、上述のように製造したトナーでの像の現像に続き、その像を紙支持体に転写しヴィトン(登録商標)フューザーロールで約160°Cの熱で定着させた。そのトナー像はその後ガードナー(商標)グロスユニットを使用して測定され、3グロス単位の光沢度を示した。

【実施例7】2.0ミクロン(容積平均粒径)のカプセル化シアントナーを下記のように製造した。103.9gのスチレン、34.7gのラウリルメタクリレート、34.7gのステアリルメタクリレート、42重量%のポリ(スチレンーブチルメタクリレート)にフラッシャー11.9gのヘリオジエンブルーK7090(商標、BASF)顔料、それぞれ3.0gの2種のラジカル開始剤、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレノニトリル)と2,2'-アゾビス-(イソブチロニトリル)、及び34.5gのビス(p-イソシアナトシクロヘキシル)-メタン(デスマデュルW、商標)の混合物を製造した。その混合物を密閉したポリエチレン容器(250ml)中ですべてのラジカル開始剤が溶解するまで振盪した。得られた混合物の150gをその後、1.0%メチルセルロース(TYLOSE(登録商標))水溶液700ml及び0.04%のドデシル硫酸ナトリウムを含む2リットルの反応容器に移し、得られた混合物を10,000rpmで作動するプリンクマンポリトロンを使用して2分間ホモジナイズした。それから、15.9gの2,5-ペンタメチレンジアミン(DYTEK A、商標)を加え、その混合物を室温、25°Cで30分間機械的に攪拌し、1時間にわたって80°Cに加熱し、さらに10時間この温度に保持した。室温、約25°Cに冷却後、反応生成物を水で水性層が透明になるまで繰り返し洗浄し、その生成物を48時間凍結乾燥した。得られたトナーは、トナー重量の76重量%のスチレンーメタクリレートコア樹脂、トナー重量の3重量%の顔料、トナー重量の21重量%の内部シェルポリ尿素、及びトナー重量の約1重量%の外部シェルアルキルセルロースコーティングを含んでいた。その乾燥生成物はコウルターカウンターの測定により、容積平均粒径2.0ミクロン及び粒度分布が1.44であることが明らかであった。

## フロントページの続き

(72)発明者 ラジ ティー バテル  
カナダ エル6エイチ 3エル2 オンタ  
リオ オークヴィル ベン ストリート  
2051  
(72)発明者 グラジナ クミエシク ローリノウィッツ  
カナダ エル7エム 1アール1 オンタ  
リオ バーリントン バークゲート クレ  
ッセント 3067

(72)発明者 ホック エス タン  
カナダ エル7ティー 3ゼット2 オン  
タリオ バーリントン サリー レーン  
685 アパートメント 1206  
(72)発明者 ウォルター ミチャイロウスキー  
カナダ エル7ジー 4エス5 オンタリ  
オ ジョージタウン ルーラル ルート  
2